



4

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



This is to declare that in the Netherlands on October 26, 1998 under No. 1010399,
in the name of:

DSM N.V.

in Heerlen

a patent application was filed for:

"Werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel",

("Process for the production of a shaped article")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, April 25, 2001.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

N.A. Oudhof

U I T T R E K S E L

De uitvinding heeft betrekking op een
werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel
5 omvattende het persen van één of meer vezellagen, welke
polyolefinevezels bevatten. Tevens heeft de uitvinding
betrekking op vormdelen zoals verkrijgbaar met de
werkwijze volgens de uitvinding en hun gebruik in anti-
ballistische toepassingen. In de werkwijze volgens de
10 uitvinding bevatten de vezellagen 0,02 tot 25 gew.% van
een oplosmiddel voor het polyolefine. De verkregen
vormdelen hebben een verbeterde anti-ballistische
kwaliteit.

WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN EEN VORMDEEL

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel omvattende het persen van één of meer vezellagen, welke polyolefinevezels bevatten. Tevens heeft de uitvinding
10 betrekking op vormdelen zoals verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding en hun gebruik in anti-ballistische toepassingen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit WO97/000766. Daar wordt beschreven dat composieten met
15 zeer goede anti-ballistische kwaliteit kunnen worden verkregen door een werkwijze waarin vezellagen bij hoge temperatuur en onder zeer hoge druk op elkaar geperst en vervolgens onder druk afgekoeld worden. De anti-ballistische kwaliteit wordt uitgedrukt in de
20 Specifieke Energie Absorptie (SEA), een maat voor de hoeveelheid energie die een vormdeel kan absorberen bij een projektielinslag per eenheid oppervlaktegewicht van het vormdeel. De SEA wordt gedefinieerd door
 $0,5 \cdot m \cdot v_{50}^2 / AD$ waarin m de massa is van het projectiel.
25 De v_{50} is de snelheid van de op het vormdeel afgevuurde projectielen waarbij 50% van de projectielen het vormdeel geheel doorboort. AD is het oppervlaktegewicht van het vormdeel. Hier en hierna wordt met SEA telkens de SEA bij inslag van een AK-47 Mild Steel Core (MSC)
30 punt bedoeld tenzij anders vermeld.

- 2 -

Er is evenwel een voortdurende behoefte om de anti-ballistische kwaliteit van de vormdelen steeds verder te verbeteren. Het nadeel van de bekende werkwijze voor het vervaardigen van deze vormdelen is dat de vereiste zeer hoge drukken vaak moeilijk haalbaar zijn en dat de anti-ballistische kwaliteit van de verkregen vormdelen, zeker bij relatief lage drukken, onacceptabel is. Een verder nadeel van de bekende werkwijze is dat deze is beperkt tot UD-composieten. Het doel van de uitvinding is daarom het verschaffen van een werkwijze waarmee vormdelen verkregen worden met verbeterde anti-ballistische kwaliteit, in het bijzonder bij gelijke of lagere persdrukken.

Dit doel wordt in de werkwijze volgens de uitvinding verrassenderwijze bereikt doordat de vezellagen 0,02 tot 25 gew.% van een oplosmiddel voor het polyolefine bevatten. Hier en hierna wordt met oplosmiddelgehalte telkens bedoeld de hoeveelheid oplosmiddel in gewichtsprocenten van het totaalgewicht van polyolefinevezels en oplosmiddel in de vezellaag.

Het is verrassend dat oplosmiddelhoudende vormdelen verkregen volgens deze werkwijze een hogere SEA hebben omdat het oplosmiddel opzichzelf geen anti-ballistische werking heeft en dus niet kan bijdragen tot het beschermingsnivo, terwijl het wel het oppervlaktegewicht verhoogt en dus de SEA zou verlagen. Het is verder ook verassend dat oplosmiddelhoudende vezels een betere anti-ballistische kwaliteit opleveren

- 3 -

omdat het bekend is dat de aanwezigheid van oplosmiddel de mechanische eigenschappen van de vezel verlaagt (in het bijzonder door de hogere kruipsnelheid en de lagere treksterkte en -modulus) terwijl men voor een hogere
5 anti-ballistische kwaliteit juist liefst zo hoog mogelijke mechanische eigenschappen wenst.

Een verder voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat het matrixpercentage in UD-vormdelen lager gekozen kan worden zonder risico dat
10 de vezellagen delamineren, dat wil zeggen bij gelijke ILSS (Inter Laminar Shear Strength). Ook hierdoor wordt de SEA van het vormdeel hoger. UD vormdelen zijn composieten van vezels in een matrix waarin de vezels in de vezellagen uni-directioneel gericht zijn en onder
15 een hoek staan ten opzichte van de vezels in naburige vezellagen. Door de aanwezigheid van oplosmiddel kan het matrixgehalte met 2 tot 20 maal het oplosmiddelgehalte verlaagd worden met 10, 15 of zelfs meer dan 20% van het oorspronkelijke matrixgehalte. Zo
20 kan in een anti-ballistisch vormdeel met de meeste voorkeur, zoals hierna nader omschreven, het matrixgehalte worden verlaagd van normale waarden tussen ongeveer 22 tot 30 gew.% tot beneden 20, bij voorkeur beneden 18 en met meer voorkeur zelfs beneden
25 17 gew.%.

Met vezel wordt bedoeld een lang en dun object zoals een monofilament, een multifilamentgaren, een tape, stapelvezels, stapelvezelgarens etc. De vezels kunnen daarbij in principe een willekeurig

- 4 -

gekozen doorsnede vorm hebben. Met vezellaag wordt verstaan een in twee dimensies uitgebreide platte structuur bevattende vezels zoals bijvoorbeeld weefsels, breisels, vilten, lagen van uni-directioneel gerichte vezels, etc. De vezellagen kunnen al of niet een matrixmateriaal bevatten. Het effect van de uitvinding wordt al verkregen bij een vormdeel bestaande uit een enkele laag maar normaliter is een vormdeel een door persen geconsolideerde stapeling van twee of meer vezellagen. Voorbeelden van vormdelen zijn al of niet gebogen platen, helmen, borstkurassen, deurpanelen etc.. De vormdelen verkrijgbaar volgens de uitvinding zijn bijzonder geschikt voor gebruik in anti-ballistische toepassingen.

Uiteenlopende polyolefinen komen in aanmerking voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding. Als polyolefinen komen in het bijzonder in aanmerking homo- en co-polymeren van polyetheen en polypropreen. Verder kunnen de gebruikte polyolefinen kleine hoeveelheden van één of meer andere polymeren bevatten, in het bijzonder andere alkeen-1-polymeren. Goede resultaten worden verkregen indien als polyolefine lineair polyetheen (PE) wordt gekozen. Onder lineair polyetheen wordt hier verstaan polyetheen met minder dan 1 zijketen per 100 C-atomen en bij voorkeur met minder dan 1 zijketen per 300 C-atomen en dat bovendien tot 5 mol.% van één of meer daarmee copolymeriseerbare andere alkenen kan bevatten zoals propreen, buteen, penteen, 4-methylpenteen of octeen.

- 5 -

Naast het polyolefine kan de vezel kleine hoeveelheden bevatten van de voor dergelijke vezels gebruikelijke toeslagstoffen zoals anti-oxidanten, spinfinish, thermische stabilisatoren, kleurstoffen etc..

5 In het licht van het verkrijgen van een goede anti-ballistische werking is de vezel bij voorkeur hooggeoriënteerd. Binnen de context van deze beschrijving wordt onder hooggeoriënteerd verstaan een
10 modulus van tenminste 500 g/den. Bij voorkeur is de modulus tenminste 800 en met meer voorkeur tenminste 1000 en met de meeste voorkeur tenminste 1200 g/den. De treksterkte is bij voorkeur meer dan 30 g/den. De treksterkte (sterkte) en de trekmodulus (modulus) zijn gedefinieerd en worden bepaald zoals omschreven in ASTM
15 D885M, gebruikmakend van een inspanlengte van de vezel van 500 mm, een treksnelheid van 50 %/min en Instron 2714 klemmen. De vezel wordt voor de meting getwijnd met 31 toeren per meter. De modulus wordt uit de gemeten trek-rek curve bepaald als de helling tussen
20 0,3 en 1 % rek. Voor de berekening van de modulus en sterkte worden de gemeten trekkrachten (in cN) gedeeld door de titer (in dtex), zoals bepaald door weging van 10 meter vezel.

 Met voorkeur heeft de polyolefine vezel, in
25 het bijzonder de polyetheenvezel, een intrinsieke viscositeit (IV) van meer dan 5 dl/g. Bij voorkeur zijn de polyolefinevezels hooggeoriënteerde polyetheenvezels met een intrinsieke viscositeit van tenminste 5 dl/g en een trekmodulus van tenminste 800 g/den.

Polyolefinevezels met een dergelijke IV hebben door hun lange molecuulketens zeer goede mechanische eigenschappen zoals hoge treksterkte, modulus, energieabsorbtie bij breuk. Daarom ook is het

5 polyolefine met nog meer voorkeur een polyetheen met een IV van meer dan 10 dl/g. De IV wordt bepaald volgens voorschrift PTC-179 (Hercules Inc. Rev. Apr. 29, 1982) bij 135 °C in decaline waarbij de oplostijd 16 uur is, de anti-oxidant DBPC is in een hoeveelheid

10 van 2 gr/ltr oplossing en de viscositeit bij verschillende concentraties wordt geëxtrapoleerd naar concentratie nul.

Bij voorkeur heeft de vezel volgens de uitvinding ook een fijnheid van minder dan 5 denier,

15 met meer voorkeur minder dan 3 denier per filament. Gebleken is dat de ballistische eigenschappen van dergelijke vezels beter zijn.

Voor het bereiken van het effect van de uitvinding maakt het niet uit hoe de polyolefinevezel

20 is vervaardigd. Bekende technieken voor de vervaardiging van hooggeoriënteerde vezels zijn bijvoorbeeld gelspinnen (Smith en Lemstra), vaste fase verwerking van maagdelijk reactorpoeder (Chanzy en Smith), extrusie uit de smelt (Ward) of extrusie van

25 uit oplossing omgekristalliseerd poeder (Kanamoto) met een of meer verstrekstappen ter verhoging van de oriëntatie.

Het oplosmiddel kan zich op en/of in de vezels bevinden en kan op verschillende manieren aan de

- 7 -

vezellaag zijn toegevoegd. Het kan op de vezel zijn
aangebracht door in wezen oplosmiddelvrije vezels,
zoals bovenomschreven, in contact te brengen met het
oplosmiddel bijvoorbeeld door versproeien, dippen of
5 likken. Dit kan vóór of nadat de in wezen
oplosmiddelvrije vezels tot een vezellaag zijn gevormd.
Met name bij het aanbrengen op vezellagen en bij lage
oplosmiddelgehaltes, ongeveer in het gebied beneden de
1 gew.%, worden de vezels bij voorkeur in contact
10 gebracht met een mengsel van het oplosmiddel en een
verdunmiddel waarbij het verdunmiddel, na aanbrengen op
de vezels, wordt verwijderd. Het voordeel hiervan is
een meer homogene verdeling. Het verdunmiddel is
bijvoorbeeld een vluchtige stof die na verdelen door
15 verdamping eenvoudig verwijderd kan worden.

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de
werkwijze volgens de uitvinding is het oplosmiddel in
de vezellagen aangebracht doordat de vezellagen
oplosmiddelhoudende polyolefinevezels bevatten met een
20 oplosmiddelgehalte van 0,02 - 25 gew.%. Het voordeel
dat het oplosmiddel zich in de vezel bevindt is onder
andere dat er minder procesvervuiling ontstaat door
afwrijven van het op de vezels aanwezige oplosmiddel
en, meer belangrijk, dat hierbij een vergelijkbare
25 anti-ballistische kwaliteit verkregen kan worden bij
een lager oplosmiddelgehalte. In deze uitvoeringsvorm
worden al zeer goede anti-ballistische resultaten
gehaald bij oplosmiddelgehaltes van 0,02 - 5 gew.%.

Oplosmiddelhoudende vezels kunnen worden vervaardigd door de vezel in contact te brengen met oplosmiddel en het oplosmiddel in de vezel te laten dringen. Het nadeel hiervan is dat er meerdere
5 processtappen nodig zijn en dat aanhangend oplosmiddel verwijderd zou moeten worden om vervuiling te voorkomen. Teneinde dit nadeel te voorkomen worden dergelijke vezels bij voorkeur rechtstreeks vervaardigd door een oplossing van polyolefine en oplosmiddel te
10 verspinnen tot filamenten en te verstreken tot hooggeoriënteerde toestand waarbij dan het gebruikte oplosmiddel niet volledig uit de vezel wordt verwijderd (zoals omschreven in een nog niet openbaargemaakte aanvraag van dezelfde aanvrager). In een
15 uitvoeringsvorm van de werkwijze met de meeste voorkeur is het oplosmiddel in de vezellagen aangebracht doordat de vezellagen oplosmiddelhoudende hooggeoriënteerde polyolefinevezels bevatten met een intrinsieke viscositeit van tenminste 5 dl/g, een treksterkte van
20 tenminste 30 g/den, een trekmodulus van tenminste 800 g/den en 0,05 - 25 gew.% van een oplosmiddel voor het polyolefine bevat (betrokken op het totaalgewicht van de vezel) welke zijn vervaardigd door een oplossing van polyolefine en oplosmiddel te verspinnen tot filamenten
25 en te verstreken tot hooggeoriënteerde toestand waarbij dan het gebruikte oplosmiddel niet volledig uit de vezel wordt verwijderd.

Het oplosmiddel wordt hier en hierna bedoeld een stof die het betreffende polyolefine kan

oplossen. Geschikte oplosmiddelen voor polyolefinen zijn aan de vakman bekend. Zij kunnen bijvoorbeeld worden gekozen uit het 'Polymer Handbook' van J. Brandrup en E.H.Immergut, third edition, hoofdstuk VII, pagina's 379 - 402. Bij voorkeur wordt een oplosmiddel gebruikt met een chi-parameter voor het gebruikte polyolefine, in het bijzonder polyetheen, kleiner dan 0,5, met meer voorkeur kleiner dan 0,45, met nog meer voorkeur kleiner dan 0,4 en met de meeste voorkeur kleiner dan 0,35. Chi-parameters van oplosmiddelen zijn gegeven in Handbook of sol. parameters and other cohesion parameters 2e uitg. Allan Barton, P386. Het voordeel hiervan is dat, bij eenzelfde oplosmiddelgehalte, de kwaliteitsverbetering groter kan zijn, mutatis mutandis, dat er minder oplosmiddel nodig is en/of dat er lagere persdrukken en -tijden gebruikt kunnen worden, om eenzelfde verbetering in anti-ballistische eigenschappen te verkrijgen. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen voor polyolefine, in het bijzonder voor polyetheen zijn, afzonderlijk of in combinatie met elkaar, : decaline, tetraline, toluen, lagere n-alkanen zoals hexaan, (para-)xyleen, paraffine olie, squalane, minerale olie, paraffine was, cyclo-octaan. Bij voorkeur wordt decaline gebruikt en met de meeste voorkeur paraffine-olie.

In de werkwijze volgens de uitvinding bevatten de vezellagen vóór het persen 0,02 - 25 gew.% van een oplosmiddel voor polyolefine.

Oplosmiddelgehaltenes beneden de 0,02 gew.% hebben niet

- 10 -

of nauwelijks effect. Gehaltes hoger dan 25 gew.% hebben als nadeel dat ze in de regel niet meer bijdragen aan de verbetering van, of zelfs afbreuk doen op, de anti-ballistische eigenschappen. De SEA wordt

5 hoger naarmate het oplosmiddelgehalte hoger is tot aan een bepaald optimaal oplosmiddelgehalte waar de bijdrage aan de energieabsorbtie niet meer opweegt tegen de toename in oppervlaktegewicht en de SEA daalt. Hoewel hoger dan optimale oplosmiddelgehalten in het

10 uiteindelijk verkregen vormdeel voordelig kunnen zijn, omdat oplosmiddel goedkoper is dan vezels, wordt het oplosmiddelgehalte bij voorkeur optimaal gekozen in het licht van de anti-ballistische kwaliteit van het vormdeel. Het optimale oplosmiddelgehalte hangt onder

15 meer af van de vezelconfiguratie, de kwaliteit van het gekozen oplosmiddel, en de perscondities. Zo is voor het bereiken van eenzelfde verbetering van de anti-ballistische eigenschappen minder van een zeer goed oplosmiddel zoals paraffine of decaline nodig dan bij

20 een slechter oplosmiddel en is de optimale hoeveelheid oplosmiddel bij een lagere persdruk hoger dan bij een hoge persdruk. Als het oplosmiddel is aangebracht door het op in wezen oplosmiddelvrije vezels te verdelen op uni-directionele vezellagen is het oplosmiddelgehalte

25 bij voorkeur wat hoger in de ordegrootte van meer dan 0,5, bij voorkeur meer dan 1 en met nog meer voorkeur meer dan 1,5 gew.%. Bij het persen van weefsels is het oplosmiddelgehalte bij voorkeur meer dan 1 gew.%, met meer voorkeur meer dan 1,5 gew.%, met de meeste

- 11 -

voorkeur meer dan 2 gew.% en met de meeste voorkeur zelfs meer dan 3 gew.%. De vakman kan daarbij eenvoudig de optimale hoeveelheid vaststellen voor elke omstandigheid. In de uitvoeringsvorm met de meeste
5 voorkeur waarin de vezellagen uni-directionele oplosmiddelhoudende hooggeoriënteerde polyetheenvezels bevatten waarbij het oplosmiddel een chi-parameter kleiner dan 0,5 heeft worden goede anti-ballistische eigenschappen reeds verkregen bij relatief lage
10 oplosmiddelgehalten tussen 0,05 en 5 gew.%. Bij voorkeur is het oplosmiddelgehalte in de vezellagen 0,1 - 2 gew. %, met meer voorkeur 0,1 - 1,5 gew.%, met nog meer voorkeur van 0,1 - 1,2 gew.%, en met de meeste voorkeur 0,05 - 1 gew.% van het oplosmiddel. Boven
15 genoemde voorkeuren gelden telkens in het licht van het verkrijgen van een zo hoog mogelijke SEA.

Hoewel andere uitvoeringsvormen niet uitgesloten zijn, zijn normaliter en bij voorkeur alle vezellagen in het vormdeel en wezen hetzelfde zodat de
20 genoemde oplosmiddelgehalten betrekking hebben op het gehele vormdeel. Het oplosmiddelgehalte wordt in de werkwijze volgens de uitvinding gekozen door keuze van de toegevoegde hoeveelheid. Bepaling van het oplosmiddelgehalte aan de vezels, vezellagen of
25 vormdelen kan plaatsvinden op bekende wijze, bijvoorbeeld rechtstreeks door Infra-rood technieken, C13 NMR of onrechtstreeks door verwijdering van oplosmiddel bijvoorbeeld door extractie of "head-space"

- 12 -

chromatografie of combinaties van de genoemde technieken.

In een uitvoeringsvorm van de werkwijze van de uitvinding is het oplosmiddel een vluchtig oplosmiddel. Het vluchtige oplosmiddel kan in het vormdeel achterblijven. In het bijzonder bij dunne vormdelen, bijvoorbeeld tot 2 mm, bij voorkeur tot 1 mm en met meer voorkeur tot 0,5 mm, kan het gunstig zijn om een vluchtig oplosmiddel te gebruiken en dit na het persen geheel of gedeeltelijk uit het vormdeel te verwijderen. Hierdoor kan een hogere SEA worden bereikt. Bij voorkeur is het restgehalte vluchtig oplosmiddel in het hierbij verkregen vormdeel uiteindelijk kleiner 2%, met meer voorkeur ten hoogste 1,5% en met de meeste voorkeur ten hoogste 1% omdat dan minder risico is op vorminstabiliteit, blaarvorming, delaminatie, stank etc.

Het verwijderen van oplosmiddel is praktisch echter vaak moeilijk en economisch onaantrekkelijk, zeker bij dikkere vormdelen. Het oplosmiddel blijft daarom bij voorkeur geheel of gedeeltelijk achter in het vormdeel. In een uitvoeringsvorm van de uitvinding met meer voorkeur, met name bij dikkere vormdelen, is het oplosmiddel een niet-vluchtig oplosmiddel. In vergelijking met vluchtige oplosmiddelen is het voordeel hiervan dat er minder risico is op blaarvorming en dat het vormdeel een betere stabiliteit heeft waardoor ook de anti-ballistische kwaliteit van de verkregen vormdelen

- 13 -

langer op een hoog nivo blijven. Een verder voordeel is dat het vormdeel niet zo stinkt en niet giftig of gezondheidsschadelijk is wat, met name bij lichaamsbescherming, relevant is. Met niet-vluchtig oplosmiddel wordt bedoeld een oplosmiddel dat nagenoeg niet verdampt bij een temperatuur beneden de smelttemperatuur van het polyolefine. Bij voorkeur zijn dit oplosmiddelen met een kooktemperatuur substantieel, bij voorkeur 50 tot 100 graden boven de smelttemperatuur van de vezel. Met de meeste voorkeur is het oplosmiddel een niet-vluchtig paraffine. Het voordeel is dat een niet-vluchtig paraffine, in het bijzonder een paraffine-olie (of minerale olie), een relatief goed oplosmiddel is met de bovengenoemde voordelen, met minimaal risico op verminderde stabiliteit van het vormdeel. Het oplosmiddel kan ook een mengsel van een of meerdere geschikte oplosmiddelen zijn. In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding is het oplosmiddel een mengsel van een niet-vluchtig oplosmiddel, bij voorkeur paraffine, en een vluchtig oplosmiddel waarbij het gehalte vluchtig oplosmiddel in het gevormde vormdeel ten hoogste 2%, met meer voorkeur ten hoogste 1,5% en met de meeste voorkeur ten hoogste 1% bedraagt (betrokken op het totaal vezelgewicht). Het mengsel heeft het voordeel van een betere oplosmiddelkwaliteit dan van de niet-vluchtige oplosmiddelcomponent en een goede stabiliteit.

In de werkwijze volgens de uitvinding worden bij voorkeur zo hoog mogelijke persdrukken

- 14 -

gebruikt, zoals bijvoorbeeld omschreven in WO97/00766. De gerapporteerde persdrukken variëren tussen 10 en 165 bar. De perstemperatuur wordt hoog gekozen maar weer niet zo hoog dat de ballistische eigenschappen weer
5 afnemen door het verweken of smelten van de vezels. In WO97/00766 wordt voor polyetheenvezels een perstemperatuur beschreven tussen 110 en 130°C. In de regel werd 125°C aangehouden als een veilige bovengrens. Verrassenderwijze werd gevonden dat de
10 beste resultaten juist worden verkregen nog hogere temperaturen in combinatie met nog hogere persdrukken en de aanwezigheid van een oplosmiddel in de vezellagen. Bij voorkeur is in de werkwijze volgens de uitvinding het oplosmiddelgehalte 0,05-5 gew.%, de
15 perstemperatuur hoger dan 125°C en de persdruk hoger dan 165 bar. Het is opmerkelijk dat met de genoemde combinatie van persomstandigheden zulk een goede resultaten kunnen worden verkregen omdat bij een druk hoger dan 165 bar geen wezenlijke toename in
20 eigenschappen gezien is terwijl anderzijds bij een temperatuur boven de 125°C meestal juist een afname van de eigenschappen optreedt. Bij voorkeur is de perstemperatuur in oplopende voorkeur hoger dan 130, 135, 140, 145 of zelf 150 graden in combinatie met
25 drukken in voorkeur oplopend van hoger dan 175, 200, 250, 275 of zelfs 300 bar. De hoogste resultaten zijn bereikt bij 150°C en 300 bar in aanwezigheid van 0,05 tot 2 gew.% decaline of paraffine. UD-composieten vervaardigd volgens de werkwijze hebben zeer goede

- 15 -

ballistische eigenschappen oplopend tot $145 \text{ J/m}^2/\text{kg}$ en hoger.

- De uitvinding heeft tevens betrekking op een vormdeel verkrijgbaar volgens de bovenomschreven werkwijze volgens de uitvinding. In het bijzonder heeft
- 5 de uitvinding betrekking op een vormdeel bevattende één of meer op elkaar geperste vezellagen, welke polyolefinevezels en 0,05 tot 25 gew.% van een oplosmiddel voor het polyolefine bevatten.
- 10 Voorkeursuitvoeringsvormen voor het anti-ballistisch vormdeel vloeien rechtstreeks voort uit en zijn derhalve mede omschreven in de bovenomschreven voorkeursuitvoeringsvormen van de werkwijze. De vormdelen volgens de uitvinding hebben een hoger
- 15 beschermingsnivo (bij gelijk oppervlaktegewicht) dan de bekende vormdelen. Bij voorkeur is de SEA van het vormdeel bij inslag van een AK47 MSC punt tenminste 115 J/kg/m^2 , bij voorkeur meer dan 120 J/kg/m^2 en met nog meer voorkeur meer dan 135 J/kg/m^2 en met de meeste
- 20 voorkeur meer dan 145 J/kg/m^2 .

- De beste uitvoeringsvorm is een vormdeel bevattende één of meer op elkaar geperste vezellagen bevattende hooggeoriënteerde polyetheenvezels en ten hoogste 30 gew.% van een matrixmateriaal (betrokken op
- 25 het totaalgewicht van de vezellaag) waarbij de vezels in de vezellagen uni-directioneel gericht zijn en onder een hoek met de vezels in naburige vezellagen, welke vezels een intrinsieke viscositeit van tenminste 5 dl/g, een trekmodulus van tenminste 800 g/den, een

- 16 -

fijnheid van minder dan 5 denier per filament en 0,05 tot 5 gew.% van een niet-vluchtig oplosmiddel hebben, welk vormdeel een specifieke energieabsorbtie bij inslag van een AK47 MSC punt van tenminste 115 J/kg/m² heeft.

De uitvinding heeft tevens betrekking op het gebruik van het vormdeel volgens de uitvinding in anti-ballistische toepassingen zoals helmen, deurpanelen, bodem-, stoel- en portierpantser in auto's, tanks, gevechtshelicopters etc., invoegplaten voor kogelvrije vesten etc.

Hoewel in deze beschrijving uitsluitend anti-ballistische vormdelen zijn beschreven welke polyolefinevezels en een oplosmiddel voor het polyolefine bevatten, is de leer overeenkomstig van toepassing op andere vormdelen die oplosbare vezels en een oplosmiddel voor de betreffende vezels bevatten.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

20

Weefsel: Vergelijkend experiment A

SK76 Dyneema garen zonder paraffine, werd geweven in een eenvoudig weefsel met 8 garens/cm in de schering en in de inslag. Het oppervlaktegewicht van het weefsel was 318 gr/m². Twintig lagen van dit doek werden tot vlakke panelen geperst 60 micron Stamylex (IldPE) film tussen elke laag. De persdruk was 10 bar, de temperatuur was 125°C en de perstijd was 20 min. Na deze perstijd werden de panelen onder handhaving van de

- 17 -

druk afgekoeld. De V50 werd bepaald volgens de Stanag 2920 standaard test gebruikmakend van 17 grain FSP. De V50 was 532 m/s, overeenkomend met een energie-absorptie (SEA) van 21.4 j/kg/m^2 .

5 De gareneigenschappen van het gebruikte SK76 garen zijn:

Sterkte: 36.0 cN/dtex

Modulus: 1180 cN/dtex

De sterkte en de modulus werden bepaald op een Zwick
10 trekbank met Instron 2714 klemmen, een inspanlengte van 500 mm en een test-treksnelheid van 250 mm/min. De modulus werd bepaald tussen 0,3 and 1%.

Weefsel: Voorbeeld 1

15 SK76 Dyneema garen met een bepaald paraffinegehalte werd vervaardigd door gelspinnen, bij voor SK76 gebruikelijke condities, vanuit een oplosmiddel waaraan een bepaalde hoeveelheid paraffine was toegevoegd. Als paraffine werd gebruikt paraffine
20 Dünflüssig van Fa. Merck met een dynamische viscositeit van 25-80 MPa/.sec en een dichtheid van 0,818-0,875 gr/cm³. Het vermelde paraffine gehalte is berekend op basis van het aan het oplosmiddel toegevoegd percentage paraffine bij volledige retentie van het paraffine in
25 de vezel tijdens het vezelproduktieproces.

Een paneel werd vervaardigd en getest volgens vergelijkend experiment A, maar dan uitgaande van SK76 garens met ongeveer 0,8% paraffine oplosmiddel. De sterkte en modulus van het garen waren

- 18 -

gelijk aan die van het oplosmiddelvrije garen. Het oppervlaktegewicht van het weefsel was 302 g/m^2 . De resulterende V50 van het oplosmiddelhoudende paneel was 560 m/s overeenkomend met een energieabsorptie van 24 J/kg/m².

Twill weefsel: Vergelijkend experiment B

Gedubbelde Dyneema SK75 garens zonder oplosmiddel werden geweven tot een twill 3/1 stijl weefsel met 3,75 garens/cm in schering en inslag en een AD van 276 g/m^2 . 22 lagen van dit weefsel werden met 30 micron Stamylex (lldPE) film tussen de lagen tot panelen geperst en getest op een wijze zoals omschreven in voorbeeld 1. De V50 was 534 m/s overeenkomend met een SEA van 23.8 J/kg/m^2 .

De gareneigenschappen van het gebruikte SK75 garen (gemeten zoals in vergelijkend experiment A):

Sterkte: $35,1 \text{ cN/dtex}$

Modulus: 1130 cN/dtex

Twill weefsel: Voorbeeld 2

Eenzelfde twill weefsel als in vergelijkend experiment B werd vervaardigd, nu met SK75 vezels die ongeveer 2000 ppm decaline bevatten, zoals bepaald met head-space chromatografie. Hoewel de gareneigenschappen hetzelfde waren was de V50 van de panelen hoger, namelijk 600 m/s corresponderend met een SEA van 28 J/kg/m^2 .

- 19 -

UD-composiet: Vergelijkend experiment C en voorbeelden
3 - 7

SK76 en SK75 Dyneema garens met

5 verschillende concentraties paraffine, vervaardigd
zoals omschreven in voorbeeld 1, werden verwerkt tot
monolagen van uni-directioneel gerichte garens gebonden
in een Kraton matrix (isopropene-styrene copolymer of
Shell). Vier monolagen werden tot een UD-pakket gevormd
10 waarin de vezelrichting in elke monolaag een hoek van
90 graden maakt ten opzichte van de vezelrichting in de
naburige laag. 75 van dergelijke UD pakketten werden
samengeperst tot een anti-ballistisch vormdeel bij een
temperatuur van 125 graden Celsius, een druk van 165
15 bar en gedurende 35 minuten. Het afkoelen van het
vormdeel werd uitgevoerd met water onder handhaving van
de persdruk. De vormdelen werden getest volgens de
Stanag 2920 standaard met AK47 MSC rondjes. De
gareneigenschappen waren niet beïnvloedt door de
20 toevoeging van de paraffine.

	vezel	Paraffine(%)	V50 (m/s)
C	SK75	0	<710
3	SK75	0,4	730
4	SK75	0,8	780
5	SK76	0,4	750
6	SK76	0,8	780
7	SK76	1,2	810
8	SK76	0,8	820

- 20 -

UD composiet: voorbeeld 8

Een UD composiet werd vervaardigd en getest volgens voorbeelden 3-7 met een AD van 19 kg/m^2 , met 0,8 gew.% paraffine olie en geperst bij een persdruk van 300 bar bij een perstemperatuur van 150°C . De resultaten staan in bovengenoemde tabel.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel
 omvattende het persen van één of meer vezellagen,
5 welke polyolefinevezels bevatten, met het
 kenmerk, dat de vezellagen 0,02 tot 25 gew.% van
 een oplosmiddel voor het polyolefine bevatten
 (betrokken op het totaalgewicht van
 polyolefinevezels en oplosmiddel in de
10 vezellaag).
2. Werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel
 volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
 polyolefinevezels hooggeoriënteerde
 polyetheenvezels zijn met een intrinsieke
15 viscositeit van tenminste 5 dl/g en een
 trekmodulus van tenminste 800 g/den
3. Werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel
 volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
 het oplosmiddel is aangebracht door het
20 oplosmiddel vóór het persen op één of meerdere
 van de vezellagen te verdelen.
4. Werkwijze voor het vervaardigen van een vormdeel
 volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk,
 dat het oplosmiddel is aangebracht doordat de
25 vezellagen oplosmiddelhoudende polyolefinevezels
 bevatten met een oplosmiddelgehalte van 0,02 - 25
 gew.%.

- 22 -

5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de polyetheenvezels een fijnheid hebben van minder dan 5 denier per filament.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de vezellagen uni-directioneel gerichte vezels bevatten en ten hoogste 30 gew.% matrix (betrokken op het totaalgewicht van de vezellaag) waarbij de vezelrichting in de vezellagen onder een hoek staat met die van de naburige vezellagen.
7. Werkwijze voor het vervaardigen van een anti-ballistisch vormdeel volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het oplosmiddelgehalte 0,05 - 5 gew.% bedraagt.
8. Werkwijze voor het vervaardigen van een anti-ballistisch vormdeel volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de chi-parameter van het oplosmiddel ten opzicht van polyetheen (bij 289 °K) kleiner is dan 0,5.
9. Werkwijze voor het vervaardigen van een anti-ballistisch vormdeel volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het oplosmiddel een niet-vluchtig paraffine is.
10. Werkwijze voor het vervaardigen van een anti-ballistisch vormdeel volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de persdruk hoger is dan 165 bar, de perstemperatuur hoger is dan 125°C en dat het oplosmiddelgehalte 0,05 - 5 gew.% bedraagt.

11. Vormdeel verkrijgbaar volgens een der conclusies 1-10.
12. Vormdeel bevattende één of meer op elkaar geperste vezellagen, welke polyolefinevezels en 0,05 tot 25 gew.% van een oplosmiddel voor het polyolefine bevatten.
13. Vormdeel volgens conclusie 11 of 12, met het kenmerk, dat de SEA bij inslag van een AK47 MSC punt tenminste 115 J/kg/m^2 bedraagt.
14. Vormdeel bevattende één of meer op elkaar geperste vezellagen bevattende hooggeoriënteerde polyetheenvezels en ten hoogste 30 gew.% van een matrixmateriaal (betrokken op het totaalgewicht van de vezellaag) waarbij de vezels in de vezellagen uni-directioneel gericht zijn en onder een hoek met de vezels in naburige vezellagen, welke vezels een intrinsieke viscositeit van tenminste 5 dl/g , een trekmodulus van tenminste 800 g/den , een fijnheid van minder dan 5 denier per filament en 0,05 tot 5 gew.% van een niet-vluchtig oplosmiddel hebben, welk vormdeel een specifieke energieabsorbtie bij inslag van een AK47 MSC punt van tenminste 115 J/kg/m^2 heeft.
15. Gebruik van het vormdeel volgens een der conclusies 11-14 in anti-ballistische toepassingen.